

22.11.99

JP 99/6522 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO PCT

EHUJ

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年11月25日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第334519号

出願人

Applicant (s):

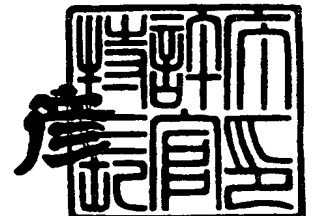
旭化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3073707

【書類名】	特許願
【整理番号】	X10-01250
【提出日】	平成10年11月25日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C09D183/00 C09D 5/00 C09K 3/18
【発明の名称】	シリコーン変性光触媒オルガノソル
【請求項の数】	7
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
【氏名】	中林 亮
【特許出願人】	
【識別番号】	000000033
【氏名又は名称】	旭化成工業株式会社
【代表者】	山本 一元
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011187
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

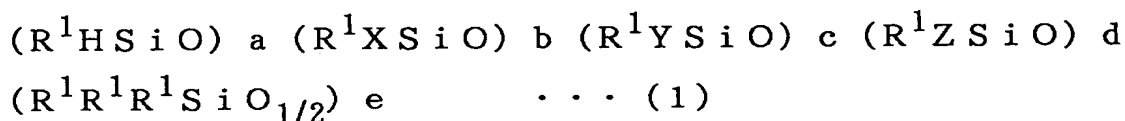
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコーン変性光触媒オルガノゾル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒ゾルが、ヒドロシリル基を有するシリコーン化合物で変性されたシリコーン変性光触媒オルガノゾル。

【請求項2】 ヒドロシリル基を有するシリコーン化合物が式(1)で表されることを特徴とする請求項1記載のシリコーン変性光触媒オルガノゾル。



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。Xは、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの疎水性基を表す。Yは、カルボキシル基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を表す。aは各々1以上の整数であり、b、c、dは0又は1以上の整数であり、eは0又は2である。但し、 $(a+b+c+d) \leq 1000$ である。また、上記シリコーン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

【請求項3】 光触媒ヒドロゾルを、ヒドロシリル基を有するシリコーン化合物で変性し、ついで溶媒置換する請求項1または2記載のシリコーン変性光触媒オルガノゾルの製造方法。

【請求項4】 請求項1または2記載のシリコーン変性光触媒オルガノゾルと樹脂とからなる光触媒組成物。

【請求項5】 樹脂がシリコン系樹脂であることを特徴とする請求項4記載の光触媒組成物。

【請求項 6】 樹脂がアルケニル基を有する樹脂であることを特徴とする請求項 4 記載の光触媒組成物。

【請求項 7】 請求項 1 もしくは 2 記載のシリコーン変性光触媒オルガノゾル、または請求項 4 ないし 6 記載の光触媒組成物が塗布された親水性及び／又は光触媒活性を有する部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス、金属、プラスチックなどの基材表面に、親水性及び／又は光触媒活性を有する層を形成させることができる光触媒ゾルおよびそれを用いた組成物に関し、特に室温付近で親水性及び／又は光触媒活性を有する透明な層を形成させることができる光触媒ゾルおよびそれを用いた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことが知られている。この光触媒を環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用させる場合、光触媒の固定化技術が非常に重要な役割を担う。

例えば、光触媒の固定化技術の有用な手段として、基材への光触媒のコーティングが注目されている。ここで、コーティングによる光触媒の固定化技術に求められる最低限の条件として以下の項目が挙げられる。

【0003】

① 光触媒活性を損なわずに強固に固定化。

② 光触媒作用で基材及びコーティング皮膜自体が劣化しない安定性。

さらに、固定化する基材の適応範囲を広げるための好ましい条件として以下の項目が挙げられる。

③ 固定化条件が穏和である（室温～100℃程度）

④ コーティング膜は透明性に優れる

ところで、酸化チタンに代表される光触媒のコーティングによる固定化技術については種々の提案がなされている。

【0004】

例えば、光触媒をスパッタリング法やゾル・ゲル法で基材にコーティングする方法として特開昭60-044053号公報ではスパッタリング法により薄膜状の光触媒を基材に担持する方法、特開昭60-118236号公報では有機チタネートを塗布した後、焼成する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、基材上での光触媒粒子の生成、結晶化のために高温での焼成が必要であり、大面積の固定化ができにくいという欠点がある。また、光触媒粒子の生成、結晶化の過程を必要としない光触媒ゾルを使用する方法として、例えば特開平6-278241号公報では水中に解膠させた酸化チタンゾルを基材にコーティングする方法が提案されている。この方法においても酸化チタンゾルに穏和な条件下での成膜性がないため高温での焼成が必要であり、生成する被膜は脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。

【0005】

さらに、樹脂塗料中に光触媒を混合し、この樹脂塗料を基材にコーティングする方法も提案されている。例えば、特開平7-171408号公報、特開平9-100437号公報ではフッ素樹脂やシリコン樹脂等の難分解性物質を光触媒と混合する樹脂塗料として使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法では光触媒の分散性が悪く、透明で良好な被膜を得ることができない欠点がある。

【0006】

この欠点に対し、光触媒の樹脂塗料に対する分散性の改善の試みがなされている。一般に、微粒子は複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成した粉体となるため、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。実際、分散性を改善するために種々の表面修飾がなされた粉体でさえ透明なコーティング膜を得ることができず、顔料等の限られた用途に利用されているのみである。光触媒に対しても同様に、光触媒の樹脂塗料に対する分散性の改善には光触媒粉体ではなく、光触媒粒子が一次粒子に近い形で存在している光触媒ゾルの利用が提案されている。例えば、特開平10-167727号公報では水性酸化チタンゾルを相間移動活性を有する化合物を混合した、有機溶剤と任意の割合で混合でき

る酸化チタンゾルの利用が提案されている。しかし、提案されている酸化チタンゾルはアルコール等の親水性溶剤以外の溶剤では混合安定性が不十分であり、さらに透明なコーティング膜を得るためには適用できる樹脂に大きな制限があった。

【0007】

すなわち、光触媒のコーティングによる固定化技術において上記①～④の固定化技術に求められる条件を全て満足する技術は未だ開発されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、穏和な条件で透明性に優れたコーティング膜を形成する事が可能であり、有機溶媒又は有機溶媒の溶液等に任意の割合で安定に配合、分散できる光触媒オルガノゾルを提供することである。

また、本発明は、該光触媒オルガノゾルまたはそれを含有する光触媒組成物をコーティングした、光照射により長期にわたり親水性及び／又は光触媒活性を発現する部材を提供することを目的とする。

【0009】

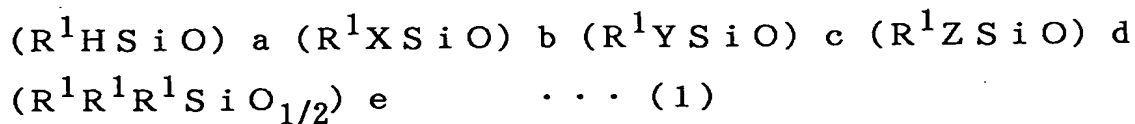
【課題を解決するための手段】

発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明の第1は、光触媒ゾルが、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性されたシリコン変性光触媒オルガノゾルである。

発明の第2は、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物が式(1)で表されることを特徴とする発明の第1記載のシリコン変性光触媒オルガノゾルである。

【0010】



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。Xは、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30のフルオロアルキル基

を含む 1 価の基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの疎水性基を表す。Y は、カルボキシル基を含む 1 価の基、リン酸基を含む 1 価の基、スルホ基を含む 1 価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの親水性基を表す。Z は、エポキシ基を含む 1 価の基、アクリロイル基を含む 1 価の基、メタアクリロイル基を含む 1 価の基、ヒドロキシル基を含む 1 価の基、アミノ基を含む 1 価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの反応性基を表す。a は各々 1 以上の整数であり、b、c、d は 0 又は 1 以上の整数であり、e は 0 又は 2 である。但し、 $(a + b + c + d) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。）

発明の第 3 は、光触媒ヒドロゾルを、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性し、ついで溶媒置換する発明の第 1 または第 2 記載のシリコン変性光触媒オルガノゾルの製造方法である。

【0011】

発明の第 4 は、発明の第 1 または第 2 記載のシリコン変性光触媒オルガノゾルと樹脂とからなる光触媒組成物である。

発明の第 5 は、樹脂がシリコン系樹脂であることを特徴とする発明の第 4 記載の光触媒組成物である。

発明の第 6 は、樹脂がアルケニル基を有する樹脂であることを特徴とする発明の第 4 記載の光触媒組成物である。

【0012】

発明の第 7 は、発明の第 1 もしくは第 2 記載のシリコン変性光触媒オルガノゾル、または発明の第 4 ないし第 6 記載の光触媒組成物が塗布された親水性及び／又は光触媒活性を有する部材である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、シリコン変性光触媒オルガノゾルとは、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中にシリコン変性光触媒粒子が安定に分散されたゾルを意味する。（ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、有機溶媒が 80% 程度以上含有されている液を分散媒とすることを意味する。）

上記有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導体類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、酸類、アルカリ類等やこれらの1種以上の混合物が挙げられる。

【0013】

シリコーン変性光触媒粒子における光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 等、及びこれらにPt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及び／又は金属の酸化物を添加したものが全て使用することができる。これらの光触媒の中で、 TiO_2 （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

【0014】

光触媒としては、光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用することが重要である。一般に微細な粒子からなる粉体は、単結晶粒子（一次粒子）が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。そのため光触媒粉体をヒドロシル基を有するシリコーン化合物で変性したものからは透明な被膜の形成はできない。これに対し、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用できる。

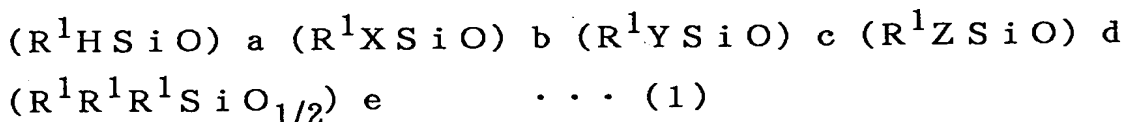
【0015】

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、その多くは一次粒子の径であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

本発明で使用する光触媒ゾルとしては、一次粒子と二次粒子との混合物の体積平均分散粒子径が300nm以下のものが透明な被膜の形成のために望ましい。より好ましくは100nm以下1nm以上、さらに好ましくは80nm以下5nm以上のものが特に好適に選択される。

【0016】

光触媒ゾルを変性させるためのヒドロシル基を有するシリコン化合物としては、例えば下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。Xは、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの疎水性基を表す。Yは、カルボキシル基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を表す。aは各々1以上の整数であり、b、c、dは0又は1以上の整数であり、eは0又は2である。但し、 $(a+b+c+d) \leq 1000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

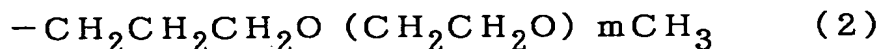
上記式(1)で表される化合物において、 $e=0$ の場合は環状シリコン化合物を表し、 $e=2$ の場合は鎖状シリコン化合物を表わす。

【0017】

また、光触媒ゾルとして光触媒ヒドロゾルを使用する場合は、光触媒ヒドロゾ

ルに対する変性の容易性、及び得られるシリコン変性光触媒ヒドロゾルの安定性の面から、式(1)の化合物において親水性基を有するもの(すなわち、式(1)においてcが1以上の整数)が好ましい。上記親水性基の好ましい具体例として、例えば式(2)で表されるポリオキシエチレン基や式(3)で表されるスルホ基を含む1価の基等を挙げることができる。

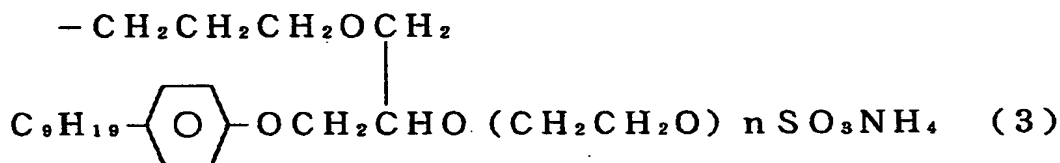
【0018】



(式中、mは1~1000の整数を表す)

【0019】

【化1】



【0020】

(式中、nは1~100の整数を表す)

また、式(1)の化合物において、得られるシリコン変性光触媒ゾルから形成される被膜を強固にする目的で、反応性基を有するもの(すなわち、式(1)においてdが1以上の整数)が好適に用いられる。

つぎに、ヒドロシル基を有するシリコン化合物で変性されたシリコン変性光触媒オルガノゾルを得る方法について説明する。具体的には次の二つの方法が例示されるが、本発明のオルガノゾルを得る方法は、これらに限定されるものではない。

(イ) まず、光触媒ヒドロゾルを用い、これにシリコン変性処理を行って、つぎに有機溶媒で溶媒置換する方法。

(ロ) 光触媒オルガノゾルを用いて、ヒドロシル基を有するシリコン化合物で直接変性する方法。

【0021】

これらの方法のうち、(イ)の方法が適用できる光触媒の種類が多く好ましい

。以下、上記（イ）の方法について詳細に述べる。

光触媒ヒドロゾルとしては、実質的に水を分散媒とし、その中に光触媒粒子が解膠されたゾルが挙げられる（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されている溶液を意味する。）。光触媒ヒドロゾル中の固形分は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以下0.1重量%以上である。

【0022】

ここで、光触媒として酸化チタンを挙げてヒドロゾルの調整方法を説明すると、例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させると酸化チタンヒドロゾルが得られる。なお、酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。

【0023】

このようなヒドロゾルの粘度（20℃）は比較的低く、例えば、2000cps～0.5cps程度の範囲にあればよい。好ましくは1000cps～1cps、さらに好ましくは500cps～1cpsである。

このような光触媒ヒドロゾルを用いてシリコーン変性を行う。シリコーン変性はヒドロシリル基を有するシリコーン化合物を用いて行う。

【0024】

シリコーン化合物としては、ヒドロシリル基を有していれば良く、特に制限されないが、特に式（1）で表されるヒドロシリル基を有するシリコーン化合物を使用することが好ましい。さらには親水性基や反応性基を有するシリコーン化合物が好ましい。

このような親水性基や反応性基の様な官能基を有するシリコーン化合物は、下式（4）で表される官能基を有さないヒドロシリル基含有シリコーン化合物と、相当する官能基を含有する炭素-炭素不飽和化合物とのヒドロシリル化反応によって得ることができる。

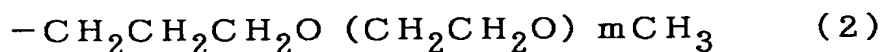
【0025】

$$(R^1HSiO)_{a+c+d} (R^1XSiO)_b (R^1R^1R^1SiO_{1/2})_e \quad \dots (4)$$

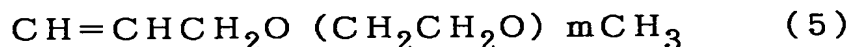
(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。Xは、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの疎水性基を表す。aは1以上の整数であり、b、c、dは0又は1以上の整数であり、eは0又は2である。但し、 $(a+b+c+d) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

例えば、式(2)で表される官能基を有するものは、相当する炭素-炭素不飽和化合物である式(5)で表される化合物と上式(4)で表されるヒドロシリル基含有シリコン化合物とのヒドロシリル化反応によって得ることができる。

【0026】



(式中、mは1～1000の整数を表す)



(式中、mは1～1000の整数を表す)

上記ヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0～200℃で炭素-炭素不飽和化合物とヒドロシリル基含有シリコン化合物を接触させることにより行うことができる。

【0027】

ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラ

ジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム (I I)、塩化テトラアンミンパラジウム (I I) 酸アンモニウム、酸化パラジウム (I I) 等が挙げられる。

【0028】

また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0029】

本発明において、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性されたシリコン変性光触媒ヒドロゾルを得る方法としては、

(a) 光触媒ヒドロゾルを上記の式 (1) で表されるヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性する方法、

(b) 光触媒ヒドロゾルを上記の式 (4) で表されるヒドロシリル基含有シリコン化合物で変性させた後、必要に応じ官能基を有する炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を未反応のヒドロシリル基とヒドロシリル化反応させる方法が挙げられる。

【0030】

上記方法のうち、(a) の方法が副反応等が少なく所望のシリコン変性光触媒ヒドロゾルを得る方法として非常に好ましい。

光触媒ヒドロゾルのヒドロシリル基を有するシリコン化合物による変性は、有機溶媒の存在、あるいは非存在下において光触媒ヒドロゾル (A) とヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (B) を固形分重量比 $(A) / (B) = 0.01 \sim 1000$ 、好ましくは $(A) / (B) = 0.1 \sim 100$ の割合で $0 \sim 150^\circ\text{C}$ にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に光触媒ヒドロゾルの平均分散粒子径の増加が観察される。

さらに、例えば光触媒ヒドロゾルとして酸化チタンヒドロゾルを用いた場合、上記変性の操作により、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基の減少がIRスペクトルにおける $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。これらのことより本発明の水系シリコーン変性光触媒ゾルは、ヒドロシリル基を有するシリコーン化合物と光触媒ゾルとの単なる混合物ではなく、化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できる。

【0031】

ここで、上記変性を有機溶媒存在下で行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中で、光触媒ヒドロゾル中の光触媒粒子とヒドロシリル基を有するシリコーン化合物との接触を補助する親水性有機溶媒の使用が好ましい。

【0032】

また、光触媒ヒドロゾルのヒドロシリル基を有するシリコーン化合物による変性は、脱水素縮合触媒が光触媒ヒドロゾルに固定された状態において $0 \sim 100^\circ\text{C}$ で実施するのが好ましい。この場合、あらかじめ光還元等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒ヒドロゾルに固定し、ヒドロシリル基を有するシリコーン化合物で変性しても良いし、光が照射された環境下で脱水素縮合触媒及び／又はその前駆体存在下に光触媒ヒドロゾルをヒドロシリル基を有するシリコーン化合物で変性しても良い。このような方法は、副反応等が少なく所望のシリコーン変性光触媒ヒドロゾルを得る方法として非常に好ましい。

上記脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物が挙げられる。また、例えば白金を脱水素縮合触媒として固定化する場合、その前駆体としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)

）、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体等を使用することができる。

【0033】

上述の方法で得られたシリコーン変性光触媒ヒドロゾルに有機溶媒を溶媒置換することによって、本発明のシリコーン変性光触媒オルガノゾルを得ることができる。

水系シリコーン変性光触媒ゾルを有機溶媒で溶媒置換する方法としては、例えば、

(1) 水系シリコーン変性光触媒ゾルに有機溶媒を添加した後、水を減圧あるいは常圧下で加熱除去する方法、

(2) 水系シリコーン変性光触媒ゾルの水を減圧あるいは常圧下で加熱除去した後、有機溶媒を添加する方法、

(3) 水系シリコーン変性光触媒ゾル中のシリコーン変性光触媒を有機溶媒で溶媒抽出する方法等が挙げられる。

【0034】

溶媒置換するのに使用される有機溶媒としては、シリコーン変性光触媒オルガノゾルを構成する有機溶媒として列記したものが挙げられる。それらの中で方法

(1) で溶媒置換する場合は、例えばブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒の使用が好ましく、方法(3)で溶媒置換する場合はトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸ブチル等の疎水性有機溶媒の使用が好ましい。

【0035】

本発明のシリコーン変性光触媒オルガノゾルは、そのまま光触媒コーティング剤として用いることができる。

本発明のシリコーン変性光触媒オルガノゾルを光触媒コーティング剤として用いた場合、生成する塗膜に光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射すると、光触媒の周辺に存在するシリコーン分子の珪素原子に結合した有機基は光触媒作用により水酸基に置換され塗膜の表面は親水化されると

ともに、さらに生成した Si-OH 基同士の脱水縮合反応が進むことにより非常に高硬度の塗膜を得ることができる。さらに、このようにして得られた塗膜は種々の光触媒活性を示すことが可能である。

【0036】

上記光エネルギー源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。

本発明のシリコーン変性光触媒オルガノゾルは、樹脂とからなる光触媒組成物として使用することもできる。

本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、各種の合成樹脂及び天然樹脂が本発明の効果を損ねない範囲で使用可能である。

【0037】

樹脂としては、シリコーン変性光触媒オルガノゾルと相溶性が良好なもの及び／又は反応性を有するものが好ましい。

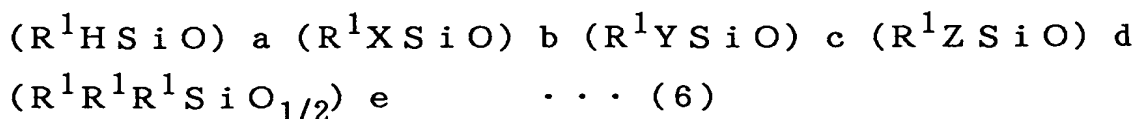
特に樹脂としてはシリコン系の樹脂が好ましい。該シリコン系樹脂としては、例えば、アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリシロキサン及び／又はコロイダルシリカを 2～80 重量％含有する樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプであっても、分散タイプであってもどちらでも良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

【0038】

また、シリコーン変性光触媒オルガノゾルと反応性を有するという観点から、ヒドロシル基と反応が可能なアルケニル基を有する樹脂塗料が好ましい。

さらに、シリコーン変性光触媒ゾルが式（6）で表されるヒドロシル基を有するシリコーン化合物で変性されたものである場合、式（6）における反応性基（Z）と反応性を有する基を含有する樹脂の使用が好ましい。

【0039】



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ～ 30 個の炭化水素基を表す。X は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ～ 30 個の炭化水素基を含む 1 価の基、炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基を含む 1 価の基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの疎水性基を表す。Y は、カルボキシル基を含む 1 価の基、リン酸基を含む 1 価の基、スルホ基を含む 1 価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの親水性基を表す。Z は、エポキシ基を含む 1 価の基、アクリロイル基を含む 1 価の基、メタアクリロイル基を含む 1 価の基、ヒドロキシル基を含む 1 価の基、アミノ基を含む 1 価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの反応性基を表す。a、d は各々 1 以上の整数であり、b、c は 0 又は 1 以上の整数であり、e は 0 又は 2 である。但し、 $(a + b + c + d) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

また、樹脂の形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

【0040】

樹脂塗料の形態としては特に制限はなく、例えば油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を例示することができる。

【0041】

本発明の光触媒オルガノソル若しくは光触媒組成物をコーティングして得られる部材は、シリコン変性光触媒オルガノソルの光触媒周辺にはシリコン化合物が存在するためバインダーあるいは構造物としての樹脂を光触媒作用で劣化することがない。さらに塗膜表面においては、光照射により光触媒の周辺に存在するシリコン分子の珪素原子に結合した有機基は光触媒作用で水酸基に置換され

るため、親水化及び／又は光触媒活性を示す。

【0042】

本発明のシリコーン変性光触媒オルガノソルや、該シリコーン変性光触媒オルガノソルと樹脂塗料とからなる光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

【0043】

本発明において、上記シリコーン変性光触媒オルガノソルや、該シリコーン変性光触媒オルガノソルと樹脂塗料とからなる光触媒組成物を基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により、光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する部材を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャストリング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

【0044】

本発明の光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する部材は、抗菌、防汚、防臭、防曇等の様々な機能を発現することが可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、台所用品、家庭用電気製品や大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

【0045】

【発明の実施の形態】

実施例中の部は重量部を意味する。

実施例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

① 体積平均分散粒子径

体積平均分散粒子径は、湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した。

② 部材の水の接触角

部材の水の接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製 CA-X150）を使用し、水滴を滴下してから 1 分後の接触角を測定した。

【0046】

また、光照射による部材の水の接触角変化の測定は、部材に紫外線強度計（トプコン（株）製 UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm））で測定した紫外線強度が 1 mW/cm^2 となるように調整したブラックライト（東芝ライテック（株）製 FL20S BLB）の光を 3 日間照射後、上記方法にて部材の水の接触角を測定することにより実施した。水の接触角が小さい方が親水性である。

③ 部材の光触媒活性

部材の光触媒活性は、部材にメチレンブルーの 5 重量%エタノール溶液を塗布した後、部材に紫外線強度計（トプコン（株）製 UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm））で測定した紫外線強度が 1 mW/cm^2 となるように調整したブラックライト（東芝ライテック（株）製 FL20S BLB）の光を 3 日間照射後のメチレンブルーの分解の程度で評価した。

【0047】

◎：メチレンブルーは完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0048】

【参考例 1】

ヒドロシリル基を有するシリコン化合物（1）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたジオキサン 50 部にメチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（商品名：KF9901、信越化学（株）製、ヒドロシリル基 7.14 mmol/g （カタログ値）のもの）50 部を添加し、攪拌下 80°C に昇温した。これにポリオキシエチレンアリルメチルエーテル（商品名：ユニオックス MUS-8、日本油脂（株）製、重量平均分子量 800（カタログ値）のもの）137 部と塩化白金（IV）酸六水和物の 5 重量%イソプロパノール溶液 0.5 部をジオキサン 231

部に溶解した溶液を 80℃にて約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃にて 2 時間攪拌を続けた後冷却することによりヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) のジオキサン溶液を得た。

【0049】

得られたヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) のジオキサン溶液 4 部にブチルセロソルブ 8 部を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると 23℃において 37 ml の水素ガスが発生した。水素生成量から求めたヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) のジオキサン溶液におけるヒドロシリル基量は 0.36 mmol/g (メチルハイドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーあたりに換算したヒドロシリル基量は約 3.5 mmol/g) であった。

【0050】

【実施例 1】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいった体積平均分散粒子径 56 nm のアナターゼ型酸化チタンゾル (商品名: STS-02、石原産業 (株) 製、塩酸解膠型、 TiO_2 濃度 30 重量%、平均結晶子径 7 nm (カタログ値) のもの) 100 部に水 50 部を添加し、攪拌下 50℃に昇温した。これに参考例 1 で合成したヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) のジオキサン溶液 31 部を 50℃にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 50℃にて 3 時間攪拌を続けた後冷却することにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径 62 nm の水系シリコン変性酸化チタンゾルを得た。この時、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) の反応に伴い生成した水素ガス量は 24℃において 200 ml であった。

【0051】

得られた水系シリコン変性酸化チタンゾル 44 部にブチルセロソルブ 48 部を室温 (23℃) で攪拌下において約 10 分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分 6 重量%のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好なシリコン変性酸化チタンオルガノゾルを得た。

【0052】

得られたシリコーン変性酸化チタンオルガノゾル10重量部にトルエン10重量部を添加した分散液も、室温で6ヶ月放置後においても安定であった。

また、得られたシリコーン変性酸化チタンオルガノゾルをガラス板上に膜厚が2 μ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

【0053】

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0054】

【実施例2】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れた体積平均分散粒子径56nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-02、石原産業（株）製、塩酸解膠型、TiO₂濃度30重量%、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）100部に水50部を添加し室温（23℃）にて攪拌した。これに参考例1で合成したヒドロシル基を有するシリコーン化合物（1）のジオキサン溶液70部を室温（23℃）にて約30分かけて添加し、さらに3時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径71nmの水系シリコーン変性酸化チタンゾルを得た。この時、ヒドロシル基を有するシリコーン化合物（1）の反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において315mlであった。

【0055】

得られた水系シリコーン変性酸化チタンゾル45部にブチルセロソルブ100部を室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分6重量%のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好なシリコーン変性酸化チタンオルガノゾルを得た。

【0056】

得られたシリコーン変性酸化チタンオルガノゾル10重量部にトルエン10重

量部を添加した分散液も、室温で6ヶ月放置後においても安定であった。

また、得られたシリコン変性酸化チタンオルガノソルをガラス板上に膜厚が 2μ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

【0057】

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0058】

【実施例3】

シリコン-アクリル系コーティング剤（商品名：ピストレーターL（NSC-200A）、日本曹達（株）製、固形分20重量%のもの。光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜薬剤である。）100部に実施例1で得たシリコン変性酸化チタンオルガノソル150部を室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加し光触媒酸化チタン組成物を得た。

【0059】

得られた光触媒酸化チタン組成物をガラス板上に膜厚が 30μ となるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】

【実施例4】

シリコン-アクリル系コーティング剤（商品名：ピストレーターL（NSC-200A）、日本曹達（株）製、固形分20重量%のもの。光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜薬剤である。）100部に実施例2で得たシリコン変性酸化チタンオルガノソル150部を室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加し光触媒酸化チタン組成物を得た。

【0061】

得られた光触媒酸化チタン組成物をガラス板上に膜厚が 30μ となるようにス

プレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

【0062】

【比較例1】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアナターゼ型酸化チタン粉体（商品名：ST-01、石原産業（株）製、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）30部に水120部を添加し、攪拌下50℃に昇温した。これに参考例1で合成したヒドロシル基を有するシリコン化合物（1）のジオキサン溶液31部を50℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けた後冷却した。得られた反応液は粉体が沈降分離した状態であった。また、これにブチルセロソルブ200部をを添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去しても安定な分散体は得ることができず、ガラス板上へのコーティングは不可能であった。

【0063】

【比較例2】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアナターゼ型酸化チタン粉体（商品名：ST-01、石原産業（株）製、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）30部にトルエン120部を添加し、攪拌下50℃に昇温したが分散せずにゾルにはならなかった。これに参考例1で合成したヒドロシル基を有するシリコン化合物（1）のジオキサン溶液31部を50℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けた後冷却した。得られたシリコン変性光触媒酸化チタン粉体の分散体は経時的に沈降する不安定なものであり、ガラス板上に膜厚が2μとなるようにスプレーコーティングしても成膜せず、コーティング膜は得られなかった。

【0064】

【比較例3】

平均分散粒子径35nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-0

2、石原産業（株）製、塩酸解膠型、 TiO_2 濃度 30 重量%、平均結晶子径 7 nm（カタログ値）のもの）45 部にブチルセロソルブ 100 部を室温（23℃）で攪拌下において約 10 分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去したが、安定分散せずに酸化チタンの沈殿を生じるのみであり、分散性の良好な光触媒酸化チタンオルガノソルを得ることはできなかった。

【0065】

【比較例 4】

シリコン-アクリル系コーティング剤（商品名：ピストレーター L（NSC-200A）、日本曹達（株）製、固形分 20 重量%のもの。光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜薬剤である。）をガラス板上に膜厚が 30 μ となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥し、続いて 50℃にて 3 日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

【0066】

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化、及び光触媒活性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0067】

【表 1】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 4
水の接触角（光照射前）	76°	56°	94°	94°	96°
水の接触角（光照射後）	0°	0°	6°	12°	94°
光触媒活性	◎	◎	◎	◎	×

【0068】

【発明の効果】

本発明のシリコン変性光触媒オルガノソルは、有機溶媒や樹脂塗料の中に任意の割合で安定に配合、分散できる。また、本発明のシリコン変性光触媒オル

ガノソル及び該シリコーン変性光触媒オルガノソルと樹脂塗料からなる光触媒組成物からは室温のような穏和な条件でさえ、透明な皮膜が得られる。そしてこの皮膜を有する部材は、光照射により親水性及び／又は光触媒活性を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 穏和な条件で透明性に優れたコーティング膜を形成でき、有機溶媒又は有機溶媒の溶液等に任意の割合で安定に配合、分散できる光触媒オルガノソルを提供する。

【解決手段】 光触媒ソルが、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物で変性されたシリコン変性光触媒オルガノソル。

【選択図】 選択図なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000033

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

【氏名又は名称】

旭化成工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成工業株式会社